EP0394803

Publication Title:

Biodegradable plastic material.

Abstract:

Abstract of EP0394803

The biodegradable plastic materials are based on cellulose esters and optionally biodegradable carboxylic acid esters as plasticiser, and comprise from 50 to 90% by weight of cellulose esters, from 0 to 40% by weight of plasticisers, from 5 to 30% by weight of polyesters and optionally organic acids and/or acid esters which are different from the plasticiser, have excellent injection moulding and blow moulding properties and are preferably converted into films or transparent plastic articles, preferably sleeves/containers for oil lamps, sanctuary lamps, composition lamps, other forms o e4a f grave lamps, votive lamps and films. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of http://v3.espacenet.com

11 Veröffentlichungsnummer:

0 394 803 A1

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90107209.0

(5) Int. Cl.⁵: C08L 1/10, C08K 5/10, //(C08L1/10,67:00)

2 Anmeldetag: 14.04.90

3 Priorität: 28.04.89 DE 3914022

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 31.10.90 Patentblatt 90/44

Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

71 Anmelder: Battelle-Institut e.V.

Am Römerhof 35 Postfach 900 160
D-6000 Frankfurt/Main 90(DE)

Anmelder: AETERNA-LICHTE GMBH & CO. KG

Ellerholzdamm 50 D-2000 Hamburg 11(DE)

2 Erfinder: Best, Bernd
Annastrasse 13
D-6082 Mörfelden(DE)
Erfinder: Wollmann, Klaus
Bahnhofstrasse 33
D-6251 Eschhofen(DE)
Erfinder: Ach, Alexander, Dr.

Mailänderstrasse 14

D-6000 Frankfurt am Main 70(DE)

- Biologisch abbaubare Kunststoffmaterialien.
- Die Erfindung betrifft ein biologisch abbaubares Kunststoffmaterial auf der Basis von Celluloseestern und gegebenenfalls biologisch abbaubaren Carbonsäureestern als Weichmacher, das aus 50 bis 90 Gew.-% Celluloseester, 0 bis 40 Gew.-% Weichmacher, 5 bis 30 Gew.-% Polyester und gegebenenfalls organischen Säuren und/oder vom Weichmacher verschiedenen Säureestern besteht und sich durch ausgezeichnete Spritzguß- und Blasform auszeichnet und bevorzugt zu Folien und lichtdurchlässigen Kunststoffgegenständen, bevorzugt zu Hüllen/Behältern für Öllichte, Ewiglichtölkerzen, Kompositionslichte, andere Grablichtausführungen, Opferlichte und Folien ausformbar ist.

EP 0 394

10

15

20

30

35

40

45

50

Die Erfindung betrifft neue, biologisch durch Kompostieren leicht abbaubare Kunststoffmaterialien und ihre Verwendung zur Herstellung von Hüllen/Behältern für Öllichte, Ewiglichtölkerzen, Kompositionsöllichte, anderer Grablichtausführungen, Opferlichten und Folien.

In der heutigen Wegwerfgesellschaft verursacht die Beseitigung von Abfällen erhebliche Probleme.

Insbesondere die Beseitigung von Kunststoffabfällen ist mit großen Schwierigkeiten verbunden, weil einerseits beim Verbren nen derselben durch den relativ hohen Halogengehalt der üblicherweise verwendeten Kunststoffe aggressive Verbrennungsprodukte entstehen, die zu großen Umweltschäden führen und andererseits bei der Lagerung auf Deponien eine Verrottung entweder überhaupt nicht stattfindet oder aber auch giftige Nebenprodukte gebildet werden.

Im Hinblick auf diese Schwierigkeiten ist man bereits seit längerer Zeit bestrebt, biologisch abbaubare Kunststoffmaterialien zu entwickeln, die leicht auf Deponien abgebaut werden, keine umweltbelastenden Spaltprodukte ergeben und deren Beseitigung somit keine Schwierigkeiten bereitet und die andererseits hinsichtlich ihrer technischen Eigenschaften so beschaffen sind, daß sie die an sie gestellten Erwartungen in Bezug auf die Verarbeitung zu Kunststoffgegenständen und hinsichtlich der Eigenschaften der Kunststoffgegenstände voll erfüllen.

Celluloseester, wie beispielsweise Celluloseacetat und Celluloseacetobutyrat haben aufgrund ihrer Wohlfeilheit bereits seit längerem das Interesse der Kunststoffverarbeiter gefunden. Celluloseacetobutyrat hat ca. 20 % Acetatgruppen und 40 % Butyratgruppen.

So beschreiben die US-Patentschriften 4 729 793 und 4 731 122 bereits durchsichtige Kunststoffgegenstände, die aus Celluloseacetat und Celluloseacetobutyrat gefertigt sind und die neben Polyethylenglycol als Weichmacher Tributyl- und Triethylcitrat enthalten.

In Bezug auf die biologische Abbaubarkeit ist diesen vorgenannten Schriften nichts zu entnehmen.

Ausgehend von diesem Stand der Technik liegt der vorliegenden Erfindung nunmehr die Aufgabe zugrunde, neue biologisch abbauba re und ausformbare Kunststoffmaterialien auf der Basis von Celluloseestern und Carbonsäureestern zu schaffen, die durchsichtig oder zumindest durchscheinend sind, die einerseits die erforderlichen Eigenschaften für die Herstellung von Kunststoffgegenständen im Spritzgußverfahren, Blasformverfahren usw. aufweisen, in Form dieser Gegenstände eine

ausreichend lange Lebensdauer besitzen und andererseits jedoch nach dem Gebrauch in einer ausreichend kurzen Zeitspanne biologisch abbaubar sind, ohne daß dabei schädliche Reaktionsprodukte entstehen.

Gelöst wird diese erfindungsgemäße Aufgabe mit einem Kunststoffmaterial auf der Basis wenigstens eines Celluloseesters und gegebenenfalls eines biologisch abbaubaren Carbonsäureesters als Weichmacher, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es aus 50 bis 90 Gew.-% Celluloseester, 0 bis 40 Gew.-% des Weichmachers, 5 bis 30Gew.-% wenigstens eines Polyesters, sowie gegebenenfalls organischen Säuren und/oder vom Weichmacher verschiedenen organischen Säureestern besteht. Vorzugsweise enthält es 60 bis 85 Gew.-% Celluloseester, 5 bis 20 Gew.-% Weichmacher und 10 bis 20 Gew.-% Polyester.

Der Celluloseester ist vorzugsweise Celluloseacetat und/oder Celluloseacetobutyrat. Der Weichmacher ist zweckmäßig wenigstens ein Carbonsäureester mit mehreren Ester- und/oder Hydroxylgruppen, wie Zitronensäure-, Weinsäure- oder Bernsteinsäureester. Zitronensäureester sind besonders bevorzugt.

Bei einem solchermaßen gekennzeichneten Kunststoffmaterial besteht der Polyesteranteil zweckmäßig aus einem linearen, hydroxylgruppenhaltigen Polyester mit einem Molekulargewicht von 500 bis 3000.

Die organischen Säuren und/oder von Weichmachern verschiedenen Säureester sind vorzugsweise Laurinsäure, Maleinsäure, Itacon säure, Polymilchsäure oderen deren Ester. Besonders bevorzugt wird Itaconsäuredimethylester. Diese Verbindungen können dem Kunststoffmaterial in einer Menge bis zu 30 %, vorzugsweise bis zu 15 %, bezogen auf das Gewicht der restlichen Komponenten, zugesetzt werden.

Der in dem erfindungsgemäßen Kunststoffmaterial enthaltene Zitronensäureester ist zweckmäßig Acetyltriethylcitrat, welches einerseits wohlfeil ist, andererseits keinerlei Probleme in Bezug auf bilogische Abbaubarkeit zeigt.

Das solchermaßen gekennzeichnete Kunststoffmaterial kann in üblicher Weise, d. h. im Spritzgußverfahren, im Extrusionsverfahren und im Blasformverfahren, ohne Schwierigkeiten zu entsprechenden Kunststoffgegenständen ausgeformt werden.

Die Flammbeständigkeit kann durch Zugabe der üblichen flammhemmenden Mittel erreicht werden. Derartige flammhemmende Stoffe können in einer Menge von bis zu 20 %, bezogen auf das Gewicht der restlichen Komponenten, dem erfindungsgemäßen Kunststoffmaterial zugesetzt wer-

15

20

30

den. Es hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn das flammhemmende Mittel eine phosphororganische Verbindung ist, die bei dem biologischen Abbau keine Probleme verursacht.

Als besonders zweckmäßig haben sich Hydroxyethanphosphonsäuredimethylester und Triphenylphosphat erwiesen.

Überraschenderweise wurde bei den biologischen Abbauversuchen festgestellt, daß die Abbaugeschwindigkeit derartiger Kunststoffmaterialien durch Zusatz von Eisen- und/oder Manganverbindungen wesentlich beschleunigt werden kann. Zweckmäßig werden diese Eisen- und/oder Manganververbindungen in einer Menge bis zu 10, besonders bis zu 5 Gew.-% zugegeben. Sie können anorgani scher oder organischer Natur sein. Zweiwertige Eisenverbindungen, besonders organische Eisenverbindungen können beispielsweise Eisenacetat oder Ferrocene zugesetzt werden, d. h. Derivate von Bis-(cyclopentadienyl)-Eisen oder Eisen(II)-acetylacetonat.

Das erfindungsgemäße Kunststoffmaterial eignet sich besonders für die Herstellung von Kunststoffolien, aus denen die bekannten Tragetaschen hergestellt werden. Derartige in immensen Stückzahlen anfallenden Kunststoffprodukte lassen sich nach Gebrauch durch einfaches Kompostieren umweltschonend beseitigen. Andererseits sind die Festigkeitseigenschaften der mit dem erfindungsgemäßen Kunststoffmaterial gefertigten Folien ausreichend und erfüllen alle an sie gestellten Anforderungen.

Eine weitere besonders vorteilhafte Anwendung finden die erfindungsgemäßen biologisch abbaubaren Kunststoffmateralien für die Herstellung von Hüllen/Behältern für Öllichte, Ewiglichtölkerzen, Kompositionsöllichtern, anderer Grablichtausführungen und Opferlichten, die mit einem entsprechenden Brennmaterial, z. B. gemäß RAL, gefüllt auf Gräbern aufgestellt werden und nach dem Abbrennen des Brennmaterials üblicherweise auf dem Abfallhaufen landen. Die Beseitigung derartiger Hüllen/Behälter erweist sich bei den bisher gebräuchlichen, vorrangig aus PVC gefertigten Hüllen/Behältern als außerordentlich problematisch, weil diese Stoffe in der Regel nicht verrotten und beim Verbrennen außerordentlich umweltschädliche Reaktionsprodukte ergeben.

Die aus den erfindungsgemäßen Kunststoffmaterialien gefertigten Hüllen/Behälter für Öllichte, Ewiglichtölkerzen, Kompositionsöllichte, andere Grablichtausführungen, Opferlichte und Folien sind demgegenüber völlig unproblematisch und können durch einfaches Kompostieren beseitigt werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Kunststoffmaterialien erfolgt zweckmäßig in der Weise, daß die flüssigen Komponenten, wie der Weichmacher (z. B. Zitronensäureester) und der Polyester, miteinander gemischt werden und dann in einem Hochgeschwindigkeitsmischer dem festen pulvrigen Celluloseester beigemischt werden. Die solchermaßen erhaltene Zübereitung wird dann bei 160 bis 200 °C granuliert und gegebenenfalls pelletisiert und kann in dieser Form im Spritzgußverfahren oder Blasformverfahren zu dem jeweiligen Gegenstand ausgeformt werden. Die Granulierung erfolgt zweckmäßig mit Hilfe eines Extruders. Das Extrudat wird zerkleinert. Besonders vorteilhaft ist es, das Gemisch im wesentlichen unter Vermeidung einer Feuchtigkeitsaufnahme unmittelbar anschließend an das Vermischen zu extrudieren bzw. einem Extruder zuzuführen. Es soll also keine Zwischenlagerung erfolgen. Lagern und anschließendes Trocknen des Mischgutes erwiesen sich besonders für die Blasformung als nachteilig. Für das Extrudieren wird günstigerweise ein Doppelschnekkenextruder verwendet.

Die sonstigen Zusätze, wie beipielsweise Flammschutzmittel und gegebenenfalls die organischen Eisen(II)-Verbindungen, werden ebenfalls im Hochgeschwindigkeitsmischer zugesetzt.

Anhang der nachfolgenden Beispiele wird die Erfindung im einzelnen näher erläutert.

Beispiel 1

Durch Zusammenmischen von 10 Gewichtsteilen Polyester, 10 Gewichtsteilen Acetyltriethylcitrat, 10 Gewichtsteilen Triphenylphosphat und 70 Gewichtsteilen Celluloseacetobutyrat im Wirbelmischer (Typ Papenmeier) wurde eine innige Mischung hergestellt. Dieselbe wurde bei 170 °C granuliert und ebenfalls bei dieser Temperatur in einer Spritzgußmaschine vom Typ Arburg Allrounder- 221 zu einer kleinen Becherform ausgeformt. Die Wandstärke betrug 1 mm.

Das erhaltene Formteil war transparent (die Lichtdurchlässigkeit betrug gegenüber PET g ca. 80 %). Das Formteil war weiterhin relativ weich, schwer entflammbar sowie beständig gegenüber heißem Öl (60 °C) und außerdem auch tieftemperaturbeständig bis -20 °C.

Die biologische Abbaubarkeit des erfindungsgemäßen Materials wurde qualitativ in einem labormäßigen Kompostierungsversuch untersucht. Die Dauer bis zum Materialzerfall und der Nichtauffindbarkeit der Teilchen beträgt zwischen einem Jahr und fünf Jahren. Eine Resistenz gegen biologischen Angriff ist für mindestens sechs Monate gegeben.

Beispiel 2

55

15

20

25

35

40

45

Durch Zusammenmischen von 10 Gewichtsteilen Polyester, 15 Gewichtsteilen Acetyltriethylcitrat, 15 Gewichtsteilen Hydroxyethanphosphonsäuredimethylester und 60 Gewichtsteilen Celluloseacetat im Wirbelmischer (Typ Papenmeier) wurde eine innige Mischung hergestellt. Dieselbe wurde bei 200 °C granuliert, und das Granulat wurde in einer Extrusionsblasformmaschine (Typ Dekum BAE 1) bei 180 °C (Blasdruck 4,25 bar) zu kleinen Flaschen ausgeformt.

Die solchermaßen hergestellten Flaschen waren in gleicher Weise wie die in Beispiel 1 erhaltenen Becher transparent. Das Material war indessen fester, die Temperaturstabilität noch besser und die Flammfestigkeit hervorragend. In der Flamme schmolz und zersetzte sich das Material nur mit geringer Rauchentwicklung. Alle weiteren thermischen, mechanischen und biologischen Eigenschaften entsprachen in etwa dem Produkt nach Beispiel 1. Die Wandstärke der Flaschen betrug etwa 0,5 mm.

Beispiel 3

Durch Zusammenmischen von 10 Gewichtsteilen Polyester, 20 Gewichtsteilen Acetyltriethylcitrat, 10 Gewichtsteilen Itaconsäuredimethylester und 60 Gewichtsteilen Celluloseacetat wurde eine innige Mischung hergestellt und das so erhaltene Material unter Druck zu einer Preßfolie verarbeitet (5 t auf eine Fläche von 100 cm³, Temperatur 200 °C). Die erhaltene Folie war transparent, fest und stabil und erfüllte die an sie gestellten Anforderungen.

Beispiel 4

Durch Zusammenmischen von 10 Gewichtsteilen Polyester, 13 Gewichtsteilen Zitronensäureester, 2 Gewichtsteilen Eisen(II)-acetylacetonat und 75 Gewichtsteilen Celluloseacetat wurde eine innige Mischung hergestellt und wie in Beispiel 3 zu einer Folie ausgeformt. Die Folie war transparent und leicht rötlich-gelb gefärbt. Ansonsten entsprachen die Eigenschaften der Folie nach Beispiel 3.

Beispiel 5

60 Gewichtsteile Celluloseacetat, 30 Gewichtsteile Acetyltriethylcitrat und 10 Gewichtsteile linearer, aliphatischer Polyester wurden im Kugelhochgeschwindigkeitsmischer gemischt und anschließend extrudiert und granuliert. Das Material wurde wie in Beispiel 2 auf einer Blasformmaschine verarbeitet. Hergestellt wurden Öllichtbehälter mit einem Einsatzgewicht von 20 g. Die Hüllen zeigten her-

vorragende Transparenz und Homogenität. Die Hüllenwurden mit Brennmasse gefüllt und mit Docht und Halter versehen. Das Material hielt der Temperatur der geschmol zenen Brennmasse stand (ca. 60 °C). Die Kerze brannte einwandfrei ab, die Hülle blieb dabei vollständig in ihrer Form erhalten.

Die aus den erfindungsgemäßen Kunststoffmaterialien hergestellten Erzeugnisse erwiesen sich als leicht biologisch abbaubar, so daß ihre Beseitigung keinerlei Probleme verursachte.

Ansprüche

- 1. Biologisch abbaubares, ausformbares Kunststoffmaterial auf der Basis wenigstens eines Celluloseesters und gegebenenfalls wenigstens eines
 biologisch abbaubaren Carbonsäureesters als
 Weichmacher, dadurch gekennzeichnet, daß es
 aus 50 bis 90 Gew.-% Celluloseester, 0 bis 40
 Gew.-% des Weichmachers, 5 bis 30 Gew.-% wenigstens eines Polyesters sowie gegebenenfalls organischen Säuren und/oder vom Weichmacher verschiedenen organischen Säureestern besteht.
- 2. Kunststoffmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es 60 bis 85 Gew.-% der Celluloseester, 5 bis 20 Gew.-% Weichmacher und 10 bis 20, vorzugsweise 10 bis 15 Gew.-% Polyester enthält.
- Kunststoffmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als Celluloseester Celluloseacetat und/oder Celluloseacetobutyrat enthält.
- 4. Kunststoffmaterial nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es als Weichmacher einen biologisch abbaubaren Carbonsäureester mit mehreren Ester-und/oder Hydroxylgruppen enthält.
- 5. Kunststoffmaterial nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß es als Weichmacher Zitronensäure-, Weinsäure- oder Bernsteinsäureester, besonders Zitronensäureester enthält.
- 6. Kunststoffmaterial nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es als Polyester einen linearen, hydroxylgruppenhaltigen Polyester mit einem Molekulargewicht von 500 bis 3000 enthält.
- 7. Kunststoffmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es als die organischen Säuren und/oder von Weichmacher verschiedenen Säureester Laurinsäure Maleinsäure, Itaconsäure, Polymilchsäure oder deren Ester, insbesondere Itaconsäuredimethylester enthält.
- 8. Kunststoffmaterial nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Säuren und/oder

55

20

40

45

vom Weichmacher verschiedenen Säureester in einer Menge von bis zu 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der restlichen Komponenten, enthalten sind.

- 9. Kunststoffmaterial nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es als Zitronensäureester Acetyltriethylcitrat enthält.
- 10. Kunststoffmaterial nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es einen flammhemmenden Zusatz in einer Menge von bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der restlichen Komponenten, aufweist.
- 11. Kunststoffmaterial nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß es als flammhemmendes Mittel eine phosphororganische Verbindung enthält.
- 12. Kunststoffmaterial nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß es als flammhemmendes Mittel Hydroxyethanphosphonsäuredimethylesteer enthält.
- 13. Kunststoffmaterial nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es wenigstens eine Eisen- und/oder Manganverbindung enthält.
- 14. Kunststoffmaterial nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß es bis zu 5 Gew.-% der Eisen- und/oder Manganverbindung enthält.
- 15. Kunststoffmaterial nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß es wenigstens eine organische Eisen(II)-Verbindung enthält.
- 16. Verfahren zur Herstellung eines Kunststoffmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man 50 bis 90 Gew.-% Celluloseester, 0 bis 40 Gew.-% wenigstens eines biologisch abbaubaren Carbonsäureesters, 5 bis 30 Gew.-% eines Polyesters sowie gegebenenfalls organische Säure und/oder von Weichmacher verschiedenen organischen Säureester miteinader vermischt und im wesentlichen unter Vermeidung einer Feuchtigkeitsaufnahme unmittelbar anschließend unter Erwärmen extrudiert.
- 17. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß man zum Extrudieren einen Doppelschneckenextruder verwendet.
- 18. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß man bei 160 bis 200 °C extrudiert.
- Verwendung des Kunststoffmaterials nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14 zur Herstellung von Kunststoffolien.
- 20. Verwendung des Kunststoffmaterials nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14 zur Herstellung von Gegenständen im Spritzgußverfahren, Extrusionsverfahren oder Blasformverfahren.
- 21. Verwendung des Kunststoffmaterials nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14 zur Hertellung von Hüllen/Behältern für Öllichte, Ewig-

lichtölkerzen, Kompositionsöllichte, anderer Grablichtausführungen, Opferlichten und Folien.

- 22. Hüllen/Behälter für Öllichte, Ewiglichtölkerzen, Kompositionsöllichte, andere Grablichtausführungen, Opferlichte und Folien, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einem Kunststoffmaterial nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14 gefertigt sind.
- 23. Hüllen/Behälter für Öllichte, Ewiglichtölkerzen, Kompositionsöllichte, andere Grablichtausführungen, Opferlichte und Folien nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß sie im Blasform-, Spritzgußverfahren oder ähnlich gefertigt sind.

5

EP 90 10 7209

	EINSCHLÄGIGE			
Lategorie	Kennzeichnung des Dokuments der maßgeblichen	mit Angabe, soweit erforderlich, Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
Y	DE-A-2 128 007 (FARB AG) * Insgesamt *	ENFABRIKEN BAYER	1-3	C 08 L 1/10 C 08 K 5/10 / (C 08 L 1/10
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, B 1976, Seite 425, Zusa 130108g, Columbus, Oh et al.: "The effect of structure on the biod plastics", & DEGRADAE PLAST., [PREPR.] CONF * Zusammenfassung *	mmenfassung Nr. io, US; J.E. POTTS f chemical egradability of JLITY POLYM.	1-3	C 08 L 67:00)
A	US-A-2 423 823 (W.O. * Spalte 1, Zeilen 4-Zeilen 31-44; Ansprud	·10; Spalte 9,	1-3,6	
				RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
				C 08 L C 08 K
Der	vorliegende Recherchenbericht wurde			
	Recherchesort DEN HAAG	Abschlußdetum der Recherche 11-07-1990	MA	Printer ZET JF.

- X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet
 Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer
 anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
 A : technologischer Hintergrund
 O : nichtschriftliche Offenbarung
 P : Zwischenliteratur

- E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 D: in der Anmeldung angeführtes Dokument
 L: aus andern Gründen angeführtes Dokument
- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument